



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 41 14 209 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 D 5/46**  
C 09 D 5/03  
C 09 D 5/28  
B 05 D 1/12  
// C 09 D 163/00,  
167/00, 175/04,  
133/26, 7/12

②1 Aktenzeichen: P 41 14 209.8  
②2 Anmeldetag: 1. 5. 91  
④3 Offenlegungstag: 7. 11. 91

DE 41 14 209 A 1

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1  
04.05.90 DE 40 14 265.5

⑦1 Anmelder:  
Herberts GmbH, 5600 Wuppertal, DE

⑦4 Vertreter:  
Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C., Dipl.-Ing.;  
Hrabal, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte,  
4000 Düsseldorf

⑦2 Erfinder:  
Höhle, Ralf, 4018 Langenfeld, DE; Stein, Manfred,  
Dr., 5030 Hürth, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Pulverlackzusammensetzung, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von strukturierten Effektbeschichtungen

⑤7 Bisher konnten Effektstrukturen mit sogenanntem Spukereffekt nur mit flüssigen Überzugsmitteln erzielt werden. Es soll ein hierfür geeigneter Pulverlack bereitgestellt werden.  
Der Pulverlack weist einen feinkörnigen Anteil aus duroplastischen Pulvern mit Korngrößen bis zu 100 µm und einen grobkörnigen Anteil aus elastomeren oder thermoplastischen Pulvern mit Teilchengrößen bis zu 700 µm auf.  
Herstellung von Beschichtungen mit Struktureffekten.

DE 41 14 209 A 1

Die Erfindung betrifft eine Pulverlackzusammensetzung, die für die elektrostatische und triboelektrische Pulverlackierung zur Herstellung von strukturierten Effektschichtungen mit Spuckereffekt geeignet ist.

Pulverlacke werden für die Beschichtung verschiedener Gegenstände, insbesondere metallischer Gegenstände verwendet, wie beispielsweise zur Lackierung von Metallmöbeln, wie Büromöbel und Schaltschränke, Haushaltsgeräten, Kleingegenständen und Gebrauchsgeräten, wie Nähmaschinen und Fahrräder.

Pulverlacke können lösungsmittelfrei aufgebracht werden und sind daher umweltfreundlich und kosteneinsparend. Die bei Lacksystemen auf Lösungsmittelbasis notwendigen Entsorgungs- und Sicherheitsmaßnahmen entfallen. Auch sind keine langen Trockenzeiten erforderlich.

Pulverlacke bestehen aus Pulverteilchen, die bei Raum- bzw. Anwendungstemperatur fest sind und durch Wärmeeinwirkung aufschmelzen und verlaufen, so daß sich eine Lackschicht bildet, die dann im Verlauf des Einbrennvorgangs aushärtet. Die Pulver von Pulverlacken bestehen aus Bindemitteln (Harzen), denen Hilfsmittel und Zusatzstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe und Additive, z. B. Verlaufsmittel, zugemischt sind. Falls die Bindemittel nicht selbsthärtend sind, enthalten die Pulverteilchen auch entsprechende Härter. Die Teilchengrößen derartiger Pulverlacke liegen im wesentlichen (bis zu 99 Gew.-%) unter 100 µm, wobei etwa 50 bis 60 Gew.-% der Pulver zwischen 30 und 80 µm aufweisen.

Die Pulverlacke können beispielsweise durch elektrostatischen oder triboelektrischen Sprühauftrag auf zu beschichtende Oberflächen aufgebracht werden. Für das elektrostatische Verfahren sind beispielsweise übliche Corona-Verfahren geeignet, bei denen das Pulver einer Corona-Aufladung unterzogen wird. Beim triboelektrischen Verfahren wird die Reibungselektrizität ausgenutzt.

In der JP-Patentveröffentlichung 37-14 229 werden Pulverlacke beschrieben, die neben der üblichen Korngröße auch Korngrößen bis zu 250 µm enthalten. Hierdurch sollen mehrfarbige Muster und beispielsweise Hammerschlageffekte erzielt werden. Bisher war es nicht üblich, größere Teilchengrößen für elektrostatisch auftragbare Pulverlacke einzusetzen. Selbst bei sogenannten Wirbelsinterpulvern, die im Wirbelbettverfahren ohne elektrostatische Aufladung auf erhitzten Gegenständen abgeschieden werden, werden nur Teilchengrößen bis zu 300 µm in der Praxis verwendet.

Für gewisse Geräte, wie beispielsweise Metallmöbel, wie Schaltschränke und Büromöbel sowie verschiedene Geräte, werden häufig Oberflächenstrukturen mit einem besonderen Dekoreffekt verwendet, der insbesondere durch sogenannte Spucker gekennzeichnet ist. Derartige Oberflächenstrukturen ließen sich bisher nur mit Flüssiglacken erzielen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Pulverlackes, der dazu geeignet ist, Oberflächen-Effektstrukturen, die insbesondere durch sogenannte Spucker gekennzeichnet sind, und für die bisher der Einsatz von Flüssiglacken erforderlich war, herzustellen.

Gemäß der DE-Patentanmeldung "Pulverlackzusammensetzung und deren Verwendung in Verfahren zur Herstellung von strukturierten Effektschichtungen mit Spuckereffekt" der gleichen Anmelderin mit dem Aktenzeichen P 40 05 101.3 auf die hier bezug genom-

men wird, wird diese Aufgabe durch eine Pulverlackzusammensetzung gelöst, die für die elektrostatische und triboelektrische Pulverlackierung geeignet ist und aus Pulverteilchen auf der Basis von üblichen in der Wärme schmelzbaren und härtbaren Bindemitteln, mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen und falls notwendig für die Bindemittel geeigneten Härtern besteht und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Pulverteilchen in Teilchengrößen bis zu 700 µm vorliegen, wobei 20 bis 40 Gew.-% der Pulverteilchen Teilchengrößen im Bereich von über 250 µm bis 500 µm aufweisen.

Gemäß der DE-Patentanmeldung P 40 05 101.3 enthalten die feinkörnige Komponente A) und die grobkörnige Komponente B) die gleichen für Pulverlacke üblichen Bindemittelharzsysteme. Es ist jedoch auch möglich, daß die beiden Komponenten unterschiedliche Harze enthalten. Beispielsweise hat es sich als günstig erwiesen, wenn die grobkörnige Komponente B) Harze mit einer höheren Glasübergangstemperatur als die feinkörnige Komponente A) enthält. Beispielsweise liegt die Glasübergangstemperatur der Bindemittel bzw. Harze der Komponente B) um 20 bis 30°C höher als die der Komponente A).

Die in der DE-Patentanmeldung P 40 05 101.3 beschriebenen Pulverlacke mit chemisch gleicher Konstitution der Komponenten A) und B) können dadurch hergestellt werden, daß das einzusetzende Harz oder Mischungen von Harzen und gegebenenfalls notwendigem Härtern sowie Pigmenten, Füllstoffen und anderen Additiven bereitete werden, diese Mischungen extrudiert und dann auf den gewünschten Korngrößenbereich vermahlen werden. Die Vermahlung erfolgt beispielsweise so, daß der angestrebte Anteil an Grobkorn bis zu 700 µm vorhanden ist, oder erfolgt eine Aufteilung des extrudierten Materials, wobei ein Teil auf die für die Komponente A) und der andere Teil auf die für die Komponente B) gewünschte Korngröße vermahlen wird und dann eine Vermischung der vermahlenen Komponenten A) und B) in den gewünschten Mengenanteilen erfolgt. Bei Pulverlacken auf der Basis von unterschiedlichen Komponenten A) und B), werden die Komponenten A) und B) getrennt extrudiert, getrennt auf die gewünschten Korngrößenbereiche vermahlen und anschließend miteinander vermischt. In beiden Fällen (gleiche und unterschiedliche Komponenten A) und B)) ist es jedoch auch möglich, die Komponenten A) und B) getrennt zu extrudieren, das Extrudat zu vermischen und dann gemeinsam zu vermahlen. Der Mischvorgang kann in üblicher Weise durchgeführt werden, wie er aus dem Stand der Technik geläufig ist, beispielsweise können Trommelmischer verwendet werden. Auch der Mahlvorgang erfolgt in üblicher Weise. Es werden beispielsweise Mühlen verwendet, bei denen sich die unterschiedlichen gewünschten Korngrößen des Endprodukts einstellen lassen, wie beispielsweise Mikropolstiftmühlen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich gezeigt, daß die Aufgabe auch gelöst werden kann durch eine Pulverlackzusammensetzung, die aus mindestens zwei Komponenten besteht, nämlich aus

A) Pulverteilchen auf der Basis üblicher in der Wärme schmelzbarer und härtbarer Bindemittel, insbesondere duroplastischer Bindemittel, gegebenenfalls mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen und falls notwendig Härtern, wobei die Teilchen dieser Komponente A) Teilchengrößen bis zu 100 µm aufweisen; und

B) Pulverteilchen aus elastomeren Harzen oder thermoplastischen Harzen, die ebenfalls übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten können, wobei diese Teilchen in Größen bis zu 700 µm vorliegen.

Die Teilchengrößenverteilung der Komponenten A) und B) kann beispielsweise, wie in der DE-Patentanmeldung P 40 05 101.3 beschrieben, vorliegen. Bevorzugt weisen die Pulverteilchen aus elastomeren Harzen oder thermoplastischen Harzen Teilchengrößen von 200 bis 700 µm und besonders bevorzugt von über 250 µm bis 700 µm auf.

Beispielsweise können 40 bis 90 Gew.-% der Pulverteilchen der Komponente A) mit 60 bis 10 Gew.-% der Pulverteilchen der Komponente B) im Gemisch vorliegen.

Es hat sich gezeigt, daß es günstig ist, wenn die elastomeren oder thermoplastischen Harze der Teilchen der grobkörnigen Komponente B) Glasübergangstemperaturen aufweisen, die unter denen der duroplastischen Bindemittel der Komponente A) liegen. Insbesondere weisen die Harze der elastomeren oder thermoplastischen Harze der Komponente B) bevorzugt Glasübergangstemperaturen auf, die im Bereich von  $\pm 0^\circ\text{C}$  bis  $+ 50^\circ\text{C}$  liegen.

Durch die erfindungsgemäße Pulverlackzusammensetzung ergeben sich verschiedene Vorteile. Insbesondere wird es durch den Einsatz der elastomeren oder thermoplastischen Harze der grobkörnigen Komponente B) möglich, die Pulverlackzusammensetzung in einem einzigen Mahlgang herzustellen, der mit üblichen Vorrichtungen und in üblicher Weise durchgeführt wird und zwar wie sie zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen mit Teilchengrößen bis zu 100 µm angewendet werden. Ein Mischvorgang, wie beim bisherigen Verfahren oder ein sorgfältiges Vermahlen unter Erzielung der bestimmten Korngrößenbereiche wird hierdurch vermieden. Die Fertigung der Pulverlackzusammensetzung ist in einem einzigen Arbeitsschritt möglich. Eine besondere Mühlenführung ist nicht notwendig.

Für die feinkörnige Komponente A) der erfindungsgemäßen Pulverlackzusammensetzung können alle üblichen Bindemittel, wie sie in Pulverlacken üblicherweise eingesetzt werden, Verwendung finden. Dem Fachmann sind derartige Bindemittel geläufig. Es können beispielsweise die in der deutschen Patentanmeldung P 40 05 101.3 beschriebenen duroplastischen Bindemittel verwendet werden. Dabei handelt es sich insbesondere um duroplastische Bindemittel auf der Basis verschiedener Epoxide, Polyester, Polyurethane, Polyacrylate und Polymethacrylate. Diese Bindemittel können entweder allein oder im Gemisch eingesetzt werden. Sofern sie nicht selbstvernetzend sind, werden sie mit den hierfür geeigneten üblichen Härtern, wie verkapptem Polyisocyanat, sauren oder basischen Vernetzerharzen, verwendet. Derartige Systeme werden in der Literatur beschrieben, beispielsweise in H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band VIII-2, 1980, insbesondere Seiten 12 und 13 oder User's Guide to Powder Coating, AFP/SME Powder Coating Division, 1987 und The Technology of Powder, Modern Paint and Coatings, November 1988, Seiten 52 bis 54 und 68.

Beispiele für verwendbare duroplastische Bindemittel sind Epoxidharze, beispielsweise vom Bisphenol-A-Typ; Härter hierfür sind Dicyanamid und seine Abkömmlinge, Polyaminoamidharze, Carbonsäureanhydride, saure Polyesterharze und verkappte Polyisocyanate; hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, wofür Härter, Car-

bonsäureanhydrid, saure Polyesterharze, Aminoharze und verkappte Polyisocyanate sind; carboxylgruppenhaltige Polyesterharze, wofür Härter Epoxidharze (Bisphenol-A-Typ), Triglycidylisocyanurat (TGIC), Oxazoline und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze sind; epoxidgruppenhaltige Polyacrylate, wofür Härter Carbonsäureanhydride, saure Polyesterharze, saure Polyacrylate und amino-/amidgruppenhaltige Vernetzer sind; hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate, wofür Vernetzer, Carbonsäureanhydride, saure Polyesterharze, saure Polyacrylate und verkappte Polyisocyanate sind; und carboxylgruppenhaltige Polyacrylate, wofür Vernetzer Triglycidylisocyanurat, Oxazoline, hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, hydroxylgruppenhaltige Polyacrylate und epoxidgruppenhaltige Polyacrylate sind.

Beispiele für günstige Bindemittel-Mischsysteme sind Mischungen von Epoxiden mit unterschiedlicher Härte, Mischungen von Epoxiden mit sauren Polyestern und Mischungen von verschiedenen Polyestern. Diese Mischungen liegen, sofern sie nicht selbstvernetzend sind, mit Härter vor.

Die Harze der grobkörnigen Komponente B) der erfindungsgemäßen Pulverlackzusammensetzungen sind Thermoplaste und Elastomere. Es ist günstig, wenn diese Materialien Glasübergangstemperaturen besitzen, die niedriger als die der Bindemittel der eingesetzten feinkörnigen Komponente A) sind.

Beispiele für thermoplastische beziehungsweise elastomere Harze, die der grobkörnigen Komponente B) eingesetzt werden können sind Polyacrylate, Polyamide, Polyurethane, Polyolefine (Elastomere) sowie perfluorierte Thermoplaste.

Spezielle Beispiele für verwendbare Polyacrylate sind Copolymere aus Methyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, 2-Ethyl-Hexyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n- und i-Propyl(meth)acrylat, dem (meth)acrylat des teilhydrierten Dimeren des Cyclopentadiens, Hydroxy(-ethyl-, -propyl-, -butyl)(meth)acrylat, sowie artverwandter Verbindungen, wobei als Comonomere auch Vinylverbindungen, wie Styrol, Vinyltoluol, Ethylstyrol sowie artverwandte Verbindungen dienen können. Copolymere können in bekannter Weise durch radikalische, anionische, kationische und Photopolymerisation in Gegenwart üblicher Starter und Initiatoren, gegebenenfalls in Anwesenheit von Lösemitteln sowie geeigneten Kettenabbruchs-Hilfsmitteln, hergestellt werden.

Beispiele für Polyamide sind Polyadditionsverbindungen als Lactamen, beispielsweise mit der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CONH}$  ( $n = 5$  bis 20), Polykondensate aus aromatischen, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diaminen, insbesondere primären Diaminen, wobei in den die Endgruppen  $-\text{NH}_2$  tragenden nicht-reaktiven Ketten außer Kohlenstoff auch Heteroelemente, wie  $-\text{O}-$ ,  $-\text{N}-$  und  $-\text{S}-$ , sowie Gruppen wie  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OCO}-$ ,  $-\text{Co}-$ ,  $-\text{CS}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{SO}-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{SO}_2\text{NH}-$ , enthalten sein können; als weiterer Baustein für die Polyadditionsverbindungen dienen beispielsweise aromatische, aliphatische und/oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren, deren Natur nicht kritisch ist. Die Lactamkomponente sowie die Dicarbonsäurekomponente kann jeweils in Form von Gemischen vorliegen.

Beispiele für verwendbare Polyurethane sind solche, wie sie beispielsweise in H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band I/2, Verlag W. A. Colomb, 1983, beschrieben sind. Derartige Polyurethane sind im allgemeinen nur bei Temperaturen bis etwa  $180^\circ\text{C}$  ver-

wendbar, so daß sie für höhere Einbrenntemperaturen nicht geeignet sind.

Beispiele für Polyolefin-Elastomere sind übliche Elastomere auf der Basis von Ethylen, Propylen und copolymeren Elastomere auf Ethylen/Propylen/Dien, wobei Beispiele für Diene, Isopren, Dimethylbutadien, Butadien und Divinylbenzol sind.

Beispiele für perfluorierte Thermoplaste sind Homopolymere und Copolymerisate aus Tetrafluorethylen, Chlortrifluorethylen, Vinylfluorid und ähnlichen Verbindungen.

Die Herstellung der Thermoplaste und Elastomeren erfolgt durch Wahl der Ausgangsverbindungen bevorzugt derart, daß Glasübergangstemperaturen im Bereich von 0 bis +50°C und bevorzugt bis zu +30°C liegen.

Es ist günstig, wenn die Fließzahlen maximal 20 bis 160°C (ASTM, D 1238, A) betragen; diese liegen deutlich niedriger als die der Bindemittelharze üblicher Pulverlacke (10–50 bei 125°C); bei derartigen Werten läßt sich besonders günstig eine durchgängige Lackfilmbildung unter Vernetzungsbedingungen duroplastischer Pulverlacke (z. B. 5 bis 20 Minuten bei 160 bis 210°C) vermeiden. Die Copolymeren, insbesondere die Polyacrylate und Polymide weisen bevorzugt Molekulargewichtsverteilungen im Bereich von 10 000 bis 1 000 000 bevorzugt im Bereich von 10 000 bis 50 000 auf, wobei sich die Molekulargewichte auf das Zahlenmittel beziehen.

Die Thermoplaste und Elastomere werden nach Abbruch der Synthesereaktion und Entfernung der flüchtigen Bestandteile durch geeignete physikalische Verfahren in Perlen- oder Granulatform auf den gewünschten Korngrößenbereich von bis zu 700 µm, beispielsweise 200 bis 700 µm oder 250 bis 700 µm, gebracht und in dieser Form eingesetzt.

In die in den erfindungsgemäßen Pulvern verwendeten Bindemittel und Harzen können übliche Zusatzstoffe und Hilfsmittel auf übliche Weise eingearbeitet werden. Beispiele für derartige Zusatzstoffe sind übliche Benetzungsmittel, Verlaufsmittel und Strukturmittel wie Silikonöl. Ferner können Füllstoffe, wie sie bei Pulverlacken üblich sind, eingesetzt werden, wie z. B. Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Silikate und Talkum. Es hat sich gezeigt, daß durch unterschiedliche Auswahl der Zusätze zu den Bindemitteln und Harzen, wie beispielsweise von Füllstoffen, Unterschiede im Glanz erzielt werden können.

Die Pulverteilchen der erfindungsgemäßen Pulverlacke können als Zusatzstoffe übliche Pigmente enthalten, wie sie auf dem Gebiet von Pulverlacken dem Fachmann geläufig sind. Es kann sich um anorganische oder organische Pigmente handeln. Es kann günstig sein, wenn die Komponenten A) und B) einen geringen Farbtonunterschied haben. So kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform die feinkörnige Komponente A) der erfindungsgemäßen Pulverlacke einen Farbton aufweisen, der sich von dem der grobkörnigen Komponente unterscheidet.

Dies kann durch Einsatz unterschiedlicher Pigmente, aber auch durch Einsatz unterschiedlicher Pigmentkonzentrationen erzielt werden. Zur Erzielung unterschiedlicher Farbtöne kann es beispielsweise günstig sein, der feinkörnigen Komponente A) 10 bis 25 Vol.-%, bevorzugt 15 bis 20 Vol.-% Pigment zuzusetzen, und der grobkörnigen Komponente B) 15 bis 40 Vol.-%, bevorzugt 25 bis 35 Vol.-% Pigment zuzusetzen. Die Volumenprozent beziehen sich auf das Gesamtvolumen des Bindemittel, Pigment und gegebenenfalls Härter und

weitere Zusätze enthaltenden Pulverlackteilchens.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pulverlackzusammensetzungen kann im Prinzip dadurch erfolgen, daß die wie vorstehend erwähnt bereitete grobkörnige Komponente B) mit der feinkörnigen Komponente A) vermischt wird. Zur Herstellung der Komponente A) kann die entsprechende Zusammensetzung aus Bindemittel plus gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffen und Pigmenten extrudiert und auf die gewünschte Korngröße vermahlen werden.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ergibt sich jedoch dadurch, daß die Pulverlackzusammensetzungen in einem einzigen Arbeitsschritt bereit werden können und zwar unter Verwendung üblicher für Pulverlacke eingesetzter Mühlen und Verfahrensweisen, wobei die Verfahrensbedingungen allein auf die Erzielung der feinkörnigen Komponente A) ausgerichtet werden.

Es hat sich gezeigt, daß beim Vermischen der Bestandteile (Bindemittel plus gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, Füllstoffe, Härter und Pigmente etc.) mit den wie vorstehend bereiteten grobkörnigen Anteilen der Komponente B) gemeinsam extrudiert werden kann. Nach der Extrusion ist es möglich, das erhaltene Produkt unter derartigen Bedingungen zu vermahlen, daß die gewünschte Korngröße bzw. der gewünschte Korngrößenbereich der duroplastischen Komponente A) erzielt wird. Die thermoplastischen und/oder elastomeren Anteile der Komponente B) werden in ihrer Korngröße nicht mehr verändert, so daß sie die gewünschte Korngrößenverteilung der Komponenten A) und B) automatisch ergibt. Dies gilt insbesondere dann, wenn, wie erfindungsgemäß bevorzugt, die elastomeren und/oder thermoplastischen Harze der Komponente B) niedrige Glasübergangstemperaturen als die Harze der Komponente A) aufweisen.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Pulverlackzusammensetzungen, bei denen eine Mischung aus einem üblichen in der Wärme schmelzbaren und härtbaren duroplastischen Bindemittel mit üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, falls notwendig Härter, zusammen mit Teilchen aus einem elastomeren und/oder thermoplastischen Harz mit Korngrößen bis zu 700 µm gemeinsam vermahlen werden, wobei vorher ein gemeinsames Extrudieren möglich ist.

Die Erfindung betrifft auch die auf diese Weise hergestellten Pulverlackzusammensetzungen.

Erfindungsgemäß kann der Mahlvorgang in für Pulverlacke üblicher Weise und in üblichen Vorrichtungen durchgeführt werden, wobei sich keine Notwendigkeit einer besonderen Mühlenführung ergibt. Auf diese Weise lassen sich besondere Fertigungsvorteile erzielen.

Unter Verwendung der erfindungsgemäßen Pulverlackzusammensetzungen können insbesondere durch elektrostatische Pulverlackierung, jedoch auch beispielsweise durch triboelektrische Pulverlackierung, insbesondere durch entsprechenden Sprüh- bzw. Spritzauftrag, Dekorstrukturen mit dem sogenannten Spukereffekt erzielt werden, wie sie bisher insbesondere nur durch Flüssiglacke erzielbar waren.

Als Substrate für die erfindungsgemäßen Pulverlacke sind verschiedenste Materialien geeignet. Besonders günstig sind Metalle, jedoch können auch beispielsweise Glas, Keramik, Kunststoffe und Holz oder holzartige Substrate beschichtet werden. Da die Aushärtung der Pulverlacke thermisch erfolgt, ist den Substraten nur hinsichtlich ihrer thermischen Beständigkeit eine Grenze gesetzt. Die Substrate können als solche beschichtet

werden, beispielsweise wie vorstehend erwähnt, durch elektrostatischen Spritzauftrag. Es kann jedoch auch günstig sein, sie für Pulverlacke "empfindlich" zu machen, beispielsweise durch Vorerwärmen oder durch Verwendung eines leitfähigen Primers.

Die Härtung erfolgt in üblicher Weise, je nach dem eingesetzten Bindemittel- und Härtermaterial durch Erwärmen, beispielsweise auf Temperaturen bis zu 200°C während üblicher Erwärmungszeiten in der Größenordnung von beispielsweise bis zu etwa 20 Minuten.

In der Praxis hat es sich gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Pulverlacken Dekorstrukturen mit dem sogenannten Spuckereffekt erzielt werden können, die insbesondere auf dem Gebiet von Metallmöbeln, wie Büromöbeln und Schaltschränken, Haushaltsgeräten, Kleingegenständen und Gebrauchsgeschirren erwünscht sind.

Die vorstehend erwähnten bevorzugten Fließzahlen für die grobkörnige Komponente B) von maximal 20 bei 160°C wurden nach ASTM, D 1238, A bestimmt, jedoch bei einer Temperatur von 160°C. Die Bestimmung erfolgt in einem becherähnlichen Gefäß mit Auslauföffnung, in das eine definierte Menge Pulverlack gegeben wird. Dieses Behältnis wird üblich bei 125°C, für die vorliegende Bestimmung bei 160°C aufgeheizt. Für den Zeitraum von 10 Minuten wird die Öffnung des Gefäßes geöffnet. Die in diesem Zeitraum bei dieser Temperatur auftretende Harzmenge wird bestimmt und als Fließzahl definiert (Maßeinheit g pro 10 Minuten).

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Sämtliche Teile beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

61,6 Teile ölfreier Polyester auf der Basis Terephthalsäure und Neopentylglykol, mit einer Säurezahl von 30, einer Fließzahl von 10 g/10 Minuten bei 125°C und einer Glasübergangstemperatur von etwa 63°C mit einer Farbzahl nach Gardner von 3 (50%ige Lösung), 4,7 Teile Tris(glycidyl)isocyanurat, 0,7 Teile Verlaufsmittel (niedrigmolekulares Acrylatoligomer auf der Basis von 2-Ethyl-hexylacrylat), 0,2 Teile Benzoin und 32,8 Teile eines thermoplastischen Copolymeren auf der Basis von Methylmethacrylat und Butylacrylat mit einer Farbzahl nach Gardner unter 1 (30%ige Lösung in Butylacetat/Xylol 1 : 1) mit einer Glasübergangstemperatur von unter 20°C, wurden gemeinsam bei 90–100°C extrudiert und nach dem Erkalten auf Raumtemperatur gemeinsam vermahlen.

Die Applikation des erhaltenen Pulvers erfolgte mit Sprühorganen für die Verarbeitung elektrostatisch verarbeitbarer Pulverlacke. Der aufgetragene Film wurde 10 Minuten bei 190°C eingebrannt.

Man erhielt einen klaren Pulverlackfilm mit Struktureffekt in Form von kugeligen Erhebungen.

#### Beispiel 2

36,0 Teile des ölfreien Polyesters von Beispiel 1, 24,0 Teile eines handelsüblichen Epoxidharzes auf der Basis der Glycidylether von Bis(4-hydroxyphenyl)propan, von denen im wesentlichen jeweils drei Einheiten das Kunstharzmolekül bilden, 39,1 Teile Titandioxidpigment, 0,7 Teile Verlaufsmittel (niedrigmolekulares Acrylatoligomer auf der Basis von n-Butylacrylat), 0,2 Teile Benzoin und 300,0 Teile eines linearen Polyamids auf der Basis des Lactams der  $\alpha$ -Amino- $\omega$ -undecancarbonsäure (ge-

füllt durch Extrusion mit Titandioxid und bei Temperaturen von –150°C auf den Korngrößenbereich von 200 bis 700  $\mu$ m vermahlen) wurden vermisch und bei 90°C extrudiert. Nach dem Köhlen auf Raumtemperatur wurde, wie bei duroplastischen Pulverlacken üblich, vermahlen. Die Teilchen des Polyamids blieben dabei unbeschädigt.

Der fertige Pulverlack wurde mit Sprühorganen für das elektrostatische Versprühen von Pulverlack auf ein Stahlblech bei –90 kV aufgebracht und 15 Minuten bei 200°C eingebrannt. Man erhielt eine Lackstruktur mit Erhebungen.

#### Beispiel 3

100 Teile eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol-A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 715–750 g/Äquivalent, etwa 2,8 Val OH-Gruppen/kg, einem Erweichungspunkt von 65–75°C nach Kofler, einer Farbzahl < 1 nach Gardner und einer Schmelzviskosität von 750–950 mPa  $\times$  s bei 175°C, 5,5 Teile eines handelsüblichen Härters (cyclisches Amidin mit einem Schmelzbereich von 238–250°C), 4,0 Teile feinteiliger Ruß (pH 2–3 in wäßriger Aufschlemmung), 30,0 Teile gefälltes Calciumcarbonat, 0,5 Teile Verlaufsmittel (niedrigmolekulares Acrylatoligomer auf der Basis von n-Butylacrylat), 0,2 Teile Benzoin und 200 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Polyamids (jedoch nicht, wie dort angegeben mit weißer Farbe, sondern schwarz, d. h. mit Ruß gefüllt) wurden vermisch und bei 90°C extrudiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vermahlen, wobei die groben Teilchen der Polyamidkomponente erhalten blieben.

Dieser Pulverlack wurde mit Sprühorganen für die Applikation elektrostatisch versprühbarer Pulverlacke bei –90 kV auf ein entfettetes Stahlblech gesprüht und 20 Minuten bei 200°C eingebrannt. Der resultierende Farbfilm zeigte glänzende schwarze Erhebungen auf einer matten schwarzen Oberfläche.

#### Beispiel 4

80 Teile eines ölfreien Polyesters auf der Basis von Terephthalsäure/Neopentylglykol, mit einer OH-Zahl von 50, einer Fließzahl von 25 g/10 Minuten bei 125°C, einer Glasübergangstemperatur von etwa 68°C und Farbzahl von 3 nach Gardner (in 50%iger Lösung), 20 Teile blockiertes Isocyanat (mit Caprolactam blockiertes Isocyanatderivat auf der Basis von Oligomeren des Isophorondiisocyanats mit weniger als 1% an freien Isocyanatgruppen und etwa 15% an blockierten Isocyanatgruppen und einem Schmelzbereich von 85–90°C), 0,5 Teile Verlaufsmittel (niedrigmolekulares Acrylatoligomer auf der Basis von n-Butylacrylat), 0,2 Teile Benzoin, 0,2 Teile Dibutylzinndilaurat und 200 Teile eines Vinylcopolymeren aus Hexafluorpropen, Tetrafluorethylen und Perfluorvinylhexylether in der Form runder Kügelchen von etwa 500  $\mu$ m Durchmesser wurden vermisch und bei 100°C extrudiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde vermahlen und mittels Sprühorganen für das elektrostatische Versprühen von duroplastischen Pulverlacken bei –50 kV auf ein entfettetes Stahlblech gesprüht und 20 Minuten bei 200°C eingebrannt.

Man erhielt einen klaren glattverlaufenden Pulverlackfilm, mit farblosen Strukturhebungen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Herstellung von Beschichtungen mit Struktureffekten

unter Verwendung einer feinkörnigen Komponente A) und einer grobkörnigen Komponente B), wie sie beispielsweise in der DE-Patentanmeldung P 40 05 101.3 beschrieben wird. Dabei wird eine Mischung der Komponenten A) und B) hergestellt, wobei die grobkörnige Komponente B) Bindemittel bzw. Kunstharze enthält, deren Glasübergangstemperatur 20 bis 30°C höher als die der Bindemittel der Komponente A) ist.

## Beispiel 5

a) Pulverlackkomponente A) mit üblicher Korngrößenverteilung:

61,6 Teile des in Beispiel 1 verwendeten ölfreien Polyesters, 4,7 Teile Tris(glycidyl)isocyanurat, 0,7 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Verlaufsmittels, 16,5 Teile Weißpigment (Blanc Fix N, technisch anfallende und gemahlene molare Mischung aus Bariumsulfat und Zinksulfid), 13,3 Teile rotes Eisenoxid, 3,0 Teile Titandioxid und 0,3 Teile Benzoin wurden bei 90–100°C extrudiert und vermahlen: 40–50% < 32 µm, 0% > 100 µm.

b) Pulverlackkomponente B) mit grober Kornverteilung:

53,4 Teile eines Copolymeren aus je 3 Mol Styrol und 1 Mol Maleinsäureanhydrid, mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 110°C 12,9 Teile Tris(glycidyl)isocyanurat, 0,7 Teile des unter a) verwendeten Verlaufsmittels, 16,5 Teile des unter a) verwendeten Weißpigments, 13,2 Teile rotes Eisenoxid, 3,0 Teile Titandioxid und 0,3 Teile Benzoin wurden bei 140°C extrudiert und sehr grob vermahlen, wobei für die weitere Verarbeitung nur Überkorn von > 200 µm verwendet wurde.

Die Komponenten a) und b) wurden im Verhältnis 1 : 8 vermischt. Diese Mischung wurde in einer handelsüblichen Spritzpistole zur Verarbeitung von elektrostatisch versprühbarem Pulverlack bei –80 kV auf ein entfettetes Stahlblech verspritzt und 30 Minuten bei 210°C eingebrannt. Es resultierte ein Lackfilm mit deutlicher Spuckerstruktur.

## Beispiel 6

a) Pulverlackkomponente A) mit üblicher Kornverteilung:

36,0 Teile des im Beispiel 1 verwendeten ölfreien Polyesters, 24,0 Teile des im Beispiel 2 verwendeten Epoxidharzes, 39,1 Teile Titandioxid-Pigment, 0,7 Teile des im Beispiel 2 verwendeten Verlaufsmittels und 0,2 Teile Benzoin wurden bei 90–100°C extrudiert und nach dem Erkalten wie für Pulverlacke üblich, fein vermahlen: 40–50% < 32 µm, 0% > 100 µm.

b) Herstellung der Pulverlackkomponente B) mit grober Kornverteilung:

55,0 Teile eines Acrylatcopolymeren aus etwa 35% Styrol, etwa 35% Methylmethacrylat und 30% Glycidylmethacrylat, mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 95°C und einer Farbzahl nach Gardner von 0 (50%ige Lösung), 4,0 Teile eines Härter auf der Basis von Bis-toloyl-guanid, 0,5 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Verlaufsmittels und 40,0 Teile Titandioxid-Pigment wurden bei 100–120°C extrudiert und nach Kühlung auf Raumtemperatur vermahlen: Überkorn < 200 µm und Überkorn > 700 µm wird verworfen und die

mittlere Konfraktion wurde weiter eingesetzt.

Die Komponenten a) und b) wurden im Mengenverhältnis 1 : 5 gemischt und in einer Spritzpistole zur Verarbeitung von elektrostatisch versprühbaren Pulverlacken bei –80 kV auf ein entfettetes Stahlblech verspritzt und 15 Minuten bei 190°C eingebrannt. Es resultierte ein Lackfilm mit deutlicher Spuckerstruktur.

## Beispiel 7

a) Herstellung der Pulverlackkomponente A) mit üblicher Korngrößenverteilung:

48 Teile des in Beispiel 4 verwendeten Polyesters, 12 Teile des in Beispiel 4 verwendeten blockierten Isocyanats, 39,1 Teile Titandioxid-Pigment, 0,7 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Verlaufsmittels, 0,2 Teile Benzoin und 0,2 Teile einer Dibutylzinndilaurat-Zubereitung wurden bei 90–110°C extrudiert und nach dem Köhlen auf Raumtemperatur vermahlen: 40–50% < 32 µm und 0% > 100 µm.

b) Herstellung der Pulverlackkomponente B) mit grober Korngrößenverteilung:

65 Teile eines Acrylatcopolymeren aus 35–40% Styrol, 15% Glycidylmethacrylat und dem Rest Methylmethacrylat, mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 100°C und einer Farbzahl nach Gardner von 1 (50% Lösung), 10 Teile eines kunstharzartigen Derivats von Pyromellithsäure-Dianhydrids mit einer Säurezahl von 230–280 und einer Farbzahl nach Gardner von 3 (50% Lösung), 4,0 Teile Ruß, 20,3 Teile gefälltes Calciumcarbonat, 0,5 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Verlaufsmittels und 0,2 Teile Benzoin wurden bei 120°C extrudiert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vermahlen: Die Anteile < 200 µm und > 700 µm wurden verworfen.

Produkt a) und Produkt b) wurden im Verhältnis 1 : 1 vermischt und mittels einer Spritzpistole für die Verarbeitung elektrostatisch versprühbarer Pulverlacke bei –80 V auf eine entfettetes Stahlblech appliziert und 15 Minuten bei 200°C eingebrannt. Der resultierende Lackfilm zeigte grobe schwarze Erhebungen auf einer weißen Basisschicht.

## Beispiel 8

a) Herstellung der feinkörnigen Pulverkomponente A):

43,8 Teile eines ölfreien Polyesters auf der Basis von Terephthalsäure/Ethylenglykol mit einer Säurezahl von 8 mg KOH/g, einer OH-Zahl von etwa 50 mg KOH/g, einer Glasübergangstemperatur von etwa 56°C und einer Viskosität von 5000–6000 mPa × s bei 200°C und einer Farbzahl nach Gardner von 3 (50% in Ethylglykolacetat), 16,2 Teile eines mit etwa 25% Caprolactam blockierten Isocyanatoligomeren auf der Basis von Toluylendiisocyanat, mit einer Säurezahl von 50 mg KOH/g, einem Gesamtgehalt von NCO-Gruppen von etwa 10%, maximal davon 0,8% und 0,1% freiem Monomer, einer Glasübergangstemperatur von etwa 50°C und einem Schmelzpunkt von etwa 80°C, 37,1 Teile Titandioxid-Pigment, 2,0 Teile Kupferstahlocyanin pigment mit hohem Chlorgehalt, 0,7 Teile des in Beispiel 1 verwendeten Verlaufsmittels, 0,2 Teile Benzoin und 0,1 Teile Dibutylzinndilaurat-

Zubereitung wurden bei 90–110°C extrudiert und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur vermahlen: 40–50% < 32 µm und 0% > 100 µm.

b) Herstellung der Komponente B) mit grober Korngrößenverteilung:

55,0 Teile des im Beispiel 7b) verwendeten Acrylat-copolymers, 4,0 Teile eines Bis-toloyl-guanid-här-  
ters, 0,5 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Ver-  
laufsmittels, 38,0 Teile Titandioxid-Pigment und 2,0  
Teile des unter a) verwendeten Kupferstahlocya-  
ninpigments wurden bei 100–120°C extrudiert  
und nach Kühlung auf Raumtemperatur vermah-  
len. Unterkorn von < 200 µm und Überkorn von  
> 700 µm wurden verworfen.

Die Komponenten a) und b) wurden im Mengenver-  
hältnis 1 : 4 gemischt und in einer Spritzpistole zur Ver-  
arbeitung von elektrostatisch versprühbaren Pulverlack-  
en bei –80 kV auf ein entfettetes Stahlblech verspritzt  
und 15 Minuten bei 200°C eingebrannt. Man erhielt  
einen Lackfilm mit deutlicher Spuckerstruktur.

#### Beispiel 9

a) Herstellung der feinteiligen Komponente A):

100,0 Teile eines Epoxidharzes auf der Basis von  
Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht  
von 715–750 g/Äquivalent, etwa 2,8 Val OH-  
Gruppen/kg, einem Erweichungspunkt von  
65–70°C nach Kofler, einer Farbzahl nach Gard-  
ner von < 1 und einer Schmelzviskosität von  
750–950 nPa × s bei 175°C, 4,8 Teile eines Dicyan-  
diamidderivats mit einem Schmelzpunkt von etwa  
140°C als Härter, 4,0 Teile RuB, 40,0 Teile gefälltes  
Calciumcarbonat, 1,0 Teile des in Beispiel 2 ver-  
wendeten Verlaufsmittels und 0,2 Teile Benzoin  
wurden bei 100°C extrudiert und nach dem Kühlen  
auf Raumtemperatur bis zur Kornverteilung  
40–50% < 32 µm und 0% > 100 µm vermahlen.

b) Herstellung der grobkörnigen Komponente B):

53,4 Teile des in Beispiel 5 b) verwendeten Styrol-  
Copolymeren, 12,9 Teile Tris(glycidyl)isocyanurat,  
0,5 Teile des in Beispiel 2 verwendeten Verlaufsmit-  
tels, 30,0 Teile Titandioxid-Pigment, 0,2 Teile Ben-  
zoin und 3,0 Teile gefälltes Calciumcarbonat wur-  
den bei 140°C extrudiert und nach dem Kühlen auf  
Raumtemperatur auf eine Kornverteilung zwi-  
schen 200 µm und 700 µm vermahlen.

Die Komponenten a) und b) wurden im Verhältnis  
1 : 8 vermischt und diese Mischung wurde in einer han-  
delsüblichen Spritzpistole zum Versprühen von elektro-  
statisch versprühbaren Pulverlacken bei –70 kV auf ein  
entfettetes Stahlblech versprüht und anschließend 10  
Minuten bei 200°C eingebrannt. Der resultierende  
Lackfilm zeigte grobe weiße Anteile in einer schwarzen  
Grundschrift und ist besonders gut für Dekor Zwecke  
geeignet.

#### Patentansprüche

1. Pulverlackzusammensetzung aus Pulverteilchen  
auf der Basis üblicher in der Wärme schmelzbarer  
und härtpbarer duroplastischer Bindemittel mit übli-  
chen Hilfs- und Zusatzstoffen und falls notwendig  
Härtern, mit Teilchengrößen bis zu 100 µm da-  
durch gekennzeichnet, daß sie außerdem Pulver-  
teilchen aus elastomeren Harzen oder thermopla-

stischen Harzen, die ebenfalls übliche Hilfs- und  
Zusatzstoffe enthalten können, in Teilchengrößen  
bis zu 700 µm enthält.

2. Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverteilchen  
aus elastomeren Harzen oder thermoplastischen  
Harzen Teilchengrößen von 200 µm bis 700 µm und  
bevorzugt von über 250 µm bis 700 µm aufweisen.

3. Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1  
oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

A) 40 bis 90 Gew.-% der Pulverteilchen auf der  
Basis duroplastischer Bindemittel mit Teil-  
chengrößen bis zu 100 µm und

B) 60 bis 10 Gew.-% der Pulverteilchen aus  
elastomeren Harzen oder thermoplastischen  
Harzen mit Teilchengrößen bis zu 700 µm vorlie-  
gen, wobei sich die angegebenen Gewichts-  
prozente auf 100 Gew.-% addieren.

4. Pulverlackzusammensetzung nach Anspruch 1, 2  
oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die das Mono-  
meren oder thermoplastischen Harze Glasüber-  
gangstemperaturen aufweisen, die unter denen der  
duroplastischen Bindemittel liegen.

5. Pulverlackzusammensetzung nach einem der An-  
sprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die  
elastomeren oder thermoplastischen Harze Glas-  
übergangstemperaturen im Bereich ±0°C bis  
+50°C aufweisen.

6. Pulverlackzusammensetzung nach einem der An-  
sprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die  
elastomeren oder thermoplastischen Harze Fließ-  
zahlen von maximal 20 bis 160°C aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung der Pulverlackzusam-  
mensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß eine Mischung aus  
einem üblichen in der Wärme schmelzbaren und  
härtpbaren duroplastischen Bindemittel mit üblichen  
Hilfs- und Zusatzstoffen und falls notwendig Här-  
tern, zusammen mit Teilchen aus einem elastome-  
ren oder thermoplastischen Harz mit Korngrößen  
bis zu 700 µm gemeinsam vermahlen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Harze der Teilchen aus elastome-  
rem oder thermoplastischem Harz eine Glasüber-  
gangstemperatur unter der des duroplastischen  
Bindemittels aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß vor dem Vermahlen gemeinsam  
extrudiert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß man Teilchen aus ei-  
nem elastomeren oder thermoplastischen Harz mit  
Glasübergangstemperaturen im Bereich von ±0°C  
bis +50°C verwendet.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, daß man Teilchen aus ei-  
nem elastomeren oder thermoplastischen Harz mit  
Fließzahlen von maximal 20 bei 160°C verwendet.

12. Verwendung der Pulverlackzusammensetzung  
nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung  
von strukturierten Effektbeschichtungen.

— Leerseite —